

Определены порядок константы скорости, энергия активации и другие кинетические параметры процесса.

Одним из способов установления механизма (гомо- и гетеролитического) этой реакции является анализ продуктов распада ГПК. Хроматографический анализ продуктов ГПК при реакции с синтезированным веществом, свидетельствуют о том, что основными продуктами распада ГПК под действием дитиокарбониллов является фенол, кумиловый спирт, ацетофенон, α -метилстирол, метанол, ацетон, т.е. продукты характерные как для гетеролитического, так и для гомолитического распада.

Во всех опытах концентрация к концу возрастает. Повышение концентрации фенола в процессе распада доказывает, что образующийся сульфоксид окисляясь, может превратиться в некоторую органилсульфиновую кислоты, которая разрушит ГПК по гетеролитическому механизму, т.е. с образованием фенола.

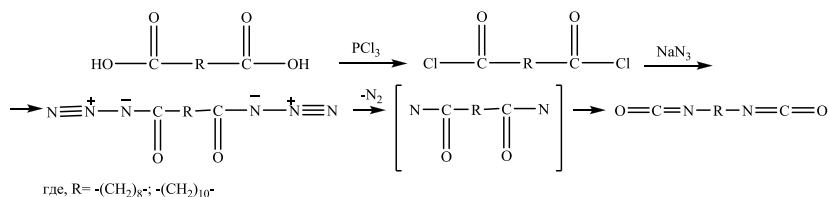
СИНТЕЗ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ N-ГИДРОКСИЭТИЛЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН

Одинцов Е.Э., Игнатьев В.А.

Чувашский государственный университет
428015, г.Чебоксары, Московский пр., д. 15

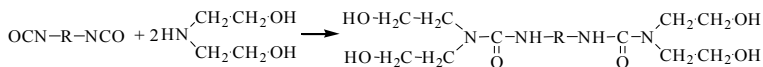
Одним из наиболее простых методов синтеза гидроксиалкилзамещенных мочевины является взаимодействие изоцианатов с аминспиртами, проходящее в определенных условиях по аминогруппе, более нуклеофильной по сравнению с гидроксильной. Ранее взаимодействием промышленных ароматических диизоцианатов с ди(β -гидроксиэтил)амином синтезированы 1,1'-2,4-толуилен-3,3',3,3'-тетракис-(2-гидроксиэтил)- и 1,1'-4,4'-дифенилметан-3,3',3,3'-тетракис-(2-гидроксиэтил)-бисмочевины, которые нашли применение как эффективные сшивающие агенты и модифицирующие добавки в уретановых системах. Поэтому целью нашей работы являлся синтез гидроксиэтилзамещенных мочевины на основе алифатических диизоцианатов различного строения.

Вначале нами были получены алифатические диизоцианаты перегруппировкой Курциуса по следующей схеме:



Для этого действием треххлористого фосфора на соответствующие дикарбоновые кислоты синтезированы дихлорангидриды, далее получали азиды кислот действием азиды натрия на соответствующий хлорангидрид. Разложение азидов дикарбоновых кислот осуществляли путем постепенного добавления раствора в трехгорлую колбу, которая находилась на водяной бане при 60-70°C. В результате были получены октаметилен-1,8-диизоцианат (выход 53%) и декаметилен-1,10-диизоцианат (выход 61%).

Взаимодействием синтезированных алифатических диизоцианатов и промышленного 1,6-гексаметилендиизоцианата с ди(β-гидроксиэтил)амином получены соответствующие тетрафункциональные гидроксиэтилзамещенные мочевины по следующей схеме.



где R, остаток 1,6-ГМДИ - $-\text{CH}_2-$; остаток 1,8-ОМДИ - $-\text{CH}_2-$; остаток 1,10-ДМДИ - $-\text{CH}_2-$

Индивидуальность и структура замещенных мочевины подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. Синтезированные тетрафункциональные N-гидроксиэтилзамещенные мочевины, в структуре которых имеются четыре реакционноспособных гидроксильных и две мочевиновые группы в «готовом» виде, представляют большой интерес в химии высокомолекулярных соединений, в качестве модификаторов и сшивающих агентов эпоксидных и уретановых композиций.